

**К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК
ГИДРООКСИ БЕРИЛЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ:
ЗОЛЬ/ВОЗДУХ**

Н. М. КИМ, С. Г. МОКРУШИН

(Рекомендована кафедрой химии ТГПИ)

Возрастающий интерес к пленочному состоянию вещества связан с огромным значением в технике пленок как нанесенных искусственно, так и образующихся самопроизвольно. Наряду с органическими веществами, пленки которых изучены наиболее полно, неорганические коллоиднорастворенные вещества также способны образовывать пленки на различных границах раздела фаз.

В настоящем сообщении рассматривается кинетика образования и структурно-механические свойства поверхностных пленок, образующихся на золях гидроокиси бериллия.

Золь получали методом пептизации. При этом к 200 мл одномолярного водного раствора азотнокислого бериллия медленно добавляли при постоянном помешивании двухмолярный раствор гидрата окиси аммония до появления слабого запаха аммиака.

Образовавшийся студенистый осадок гидроокиси бериллия центрифугированием отделяли от маточного раствора и шестикратно промывали дистиллированной водой. По мере отмывания осадка от ионов NH_4^+ он начинает пептизировать. Полнота промывки проверялась по величине pH, которая для последней промывной жидкости была равна 7,4. Промытый осадок переносили в бутыл, добавляли 5 литров свежеперегнанной дистиллированной воды, хорошо перемешивали и ставили на пептизацию. Через сутки при комнатной температуре пептизация заканчивалась полностью.

Полученный золь отфильтровывали через стеклянный фильтр № 1 и, разбавив в 3 раза, выдерживали в течение суток. Концентрация его, определенная колориметрически на ФЭК-М с бериллоном — 2 [1], была равна 0,089 г/л (в пересчете на Be).

Этот золь был исходным при получении золь других концентраций.

Для образования пленки золь наливали в эмалированные кюветы размером 30×40 см по одному литру в каждую. Кюветы закрывали стеклом и устанавливали на массивном столе во избежание сотрясений.

Образовавшуюся за определенный промежуток времени пленку снимали с поверхности коллоидного раствора на полированную хромированную пластинку многократным погружением ее в раствор до получения многослойной пленки определенного интерференционного цвета.

Толщина многослойной пленки рассчитывалась по формуле [2]:

$$\delta_2 = \delta_1 \cdot \frac{\mu_1}{\mu_2},$$

где δ_1 и δ_2 — толщина пленок стеарата кальция и гидроокиси бериллия одного и того же цвета;

μ_1 и μ_2 — показатели преломления света для этих пленок. Значения δ_1 и μ_1 взяты из работы К. Блоджетт [3]. μ_2 — определяли иммерсионным методом [4] на поляризационном микроскопе МП-6. Он был найден равным 1,501.

Порядок появления цветов и соответствующая им толщина многослойных пленок гидроокиси бериллия приведены в табл. 1.

Зная толщину многослойной пленки и число слоев, нанесенных на пластинку, можно рассчитать толщину многослойной пленки, образовавшейся на поверхности золя.

Одним из авторов ранее был описан механизм образования тонких слоев — пленок на золях гидроокисей железа, хрома и алюминия [5]. При этом была высказана гипотеза, что образование пленки является следствием поверхностной коагуляции золя, которая наступает значительно раньше объемной, так как поверхность водных растворов вследствие

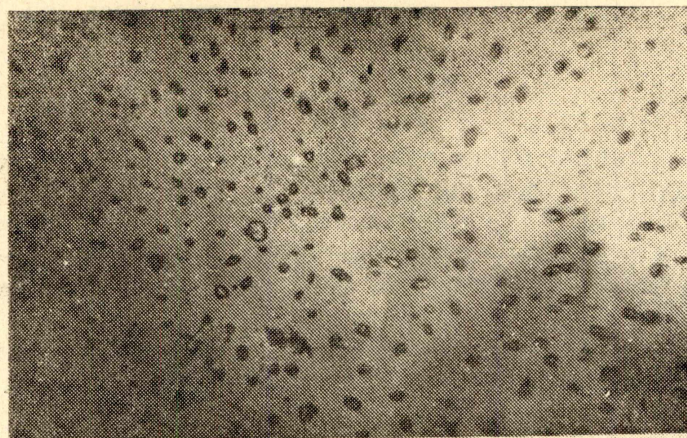
ориентации диполей воды и преимущественной адсорбции анионов заряжена отрицательно [6]. Поэтому положительно заряженные коллоидные частицы, выходя на поверхность золя в результате броуновского движения, частично разряжаются. При этом заряд снимается не со всей поверхности коллоидной частицы, а лишь с той части ее, которая обращена к границе раздела фаз. Вместе с зарядом снимается и гидратная оболочка. В результате такой неполной разрядки частица становится дифильной и, ориентируясь определенным образом в поверхностном слое, закрепляется на нем. Так образуется на поверхности коллоидного раствора двухмерный золь. С течением времени он коагулирует (двухмерно), в результате чего на поверхности золя возникают отдельные островки дисперсной фазы. Уплотняясь, островки образуют пленку в виде своеобразно разветвленной сетки, петли которой при дальнейшей коагуляции постепенно заполняются. После этого рост пленки в толщину прекращается.

На рис. 1 приведены микрофотоснимки пленок коллоидной гидроокиси бериллия, на которых хорошо видны те структурные изменения, которые происходят в пленках на различной стадии их образования.

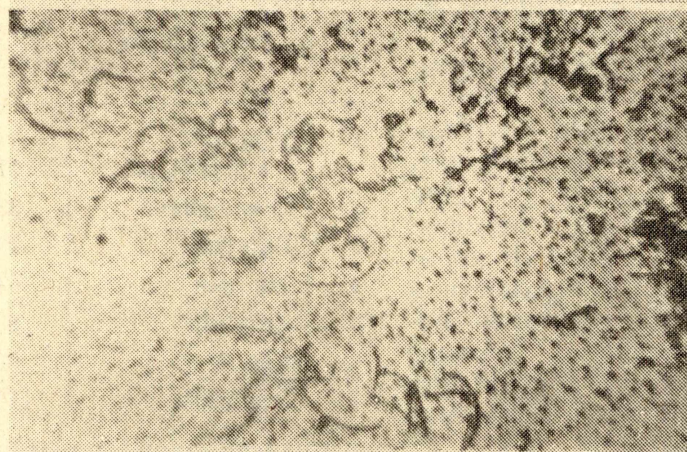
Нами изучено влияние концентрации золя на кинетику образования пленок. Золи различной концентрации получали разбавлением исходного золя в 2, 4 и 8 раз. Так были исследованы золи, относительные концентрации которых равны 1, 1/2, 1/4 и 1/8.

Таблица 1
Цвет и толщина многослойных пленок гидроокиси бериллия

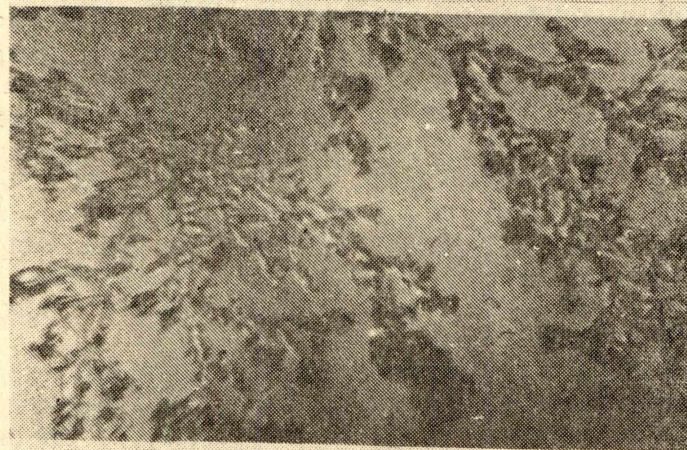
№ п./п.	Цвет пленки	Число слоев	Толщина пленки в Å
1	Желто-коричневый	17	504,9
2	Темно-синий	33	980,1
3	Голубой	48	1425,6
4	Желтый	64	1900,8
5	Красный	81	2376,0
6	Синий	96	2856,2
7	Зеленый	112	3326,4



a



b



c

Рис. 1. Микрофотоснимки пленок коллоидной гидроокиси бериллия на различной стадии их образования: *a*—через 12 часов, *b*—через 48 часов, *c*—через 144 часа. Увеличение 3084 \times .

Полученные результаты приведены в виде графика на рис. 2, где по оси абсцисс откладывается время образования пленки (в сутках), а по оси ординат — толщина пленки (в ангстремах).

Из графика видно, что концентрация золя не влияет на предельную толщину пленки, она сказывается лишь на кинетике процесса. Так, на золях исходной концентрации ($C=1$) пленка практически достигает предельной толщины (30 \AA) через четверо суток, а на золях, разбавленных в восемь раз ($C=1/8$), толщина пленки становится равной этой величине лишь на восьмые сутки.

Скорость образования пленки на растворе данной концентрации определяется степенью заполнения поверхности золя коллоидными частицами, которую можно выразить уравнением реакции первого порядка:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \kappa(1 - \Theta), \quad (1)$$

где Θ — доля поверхности золя, занятая коллоидными частицами ко времени t .

$1 - \Theta$ — доля поверхности золя, свободная от коллоидных частиц.

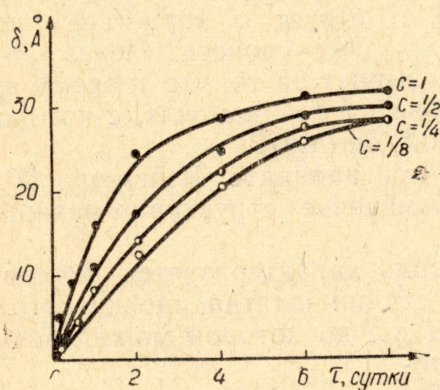


Рис. 2. Кинетика роста пленок на золях гидрооксида бериллия различной относительной концентрации.

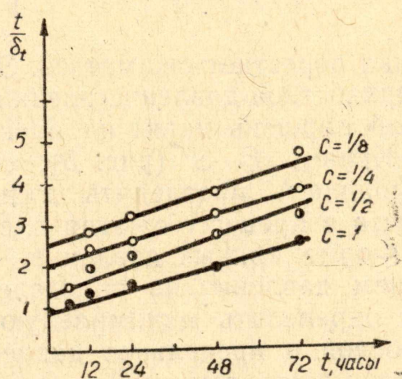


Рис. 3. Влияние концентрации на величину константы скорости образования пленки.

Доля занятой коллоидными частицами поверхности золя принимается пропорциональной расчетной толщине пленки, образовавшейся за время t . Тогда уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d\delta_t}{dt} = \kappa(\delta_\infty - \delta_t), \quad (2)$$

где δ_t — расчетная толщина пленки ко времени t .

δ_∞ — предельная толщина пленки.

Решив уравнение (2) относительно δ_t , получим

$$\delta_t = \delta_\infty \cdot \frac{\kappa t}{1 + \kappa t}. \quad (3)$$

Константу скорости κ и предельную толщину пленки δ_∞ можно определить графически. Для этого приведем уравнение (3) к уравнению прямой линии

$$\frac{t}{\delta_t} = \frac{1}{\kappa \cdot \delta_\infty} + \frac{t}{\delta_\infty}. \quad (4)$$

и построим график в координатах $\frac{\epsilon}{\delta_t} = f(t)$ (рис. 3). Полученные значения K и δ_∞ приведены в табл. 2.

С целью изучения структурно-механических свойств пленок гидроокиси бериллия были проведены опыты по изотермическому сжатию их под постоянным давлением

Пленки сжимались по методу «масляного поршня» [3]. В качестве поршневой жидкости применяли касторовое масло ($F=16,5$ дин/см).

Таблица 2

Относительная концентрация	предельная толщина в Å		Константа скорости K
	опред. экспер.	Вычисл. графич.	
$C=1$	32	35,3	$3,1 \cdot 10^{-2}$
$C=1/2$	30	30	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$C=1/4$	28,6	31,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$
$C=1/8$	28,6	30,7	$1,3 \cdot 10^{-2}$

Определяли площадь пленки до и после сжатия и рассчитывали процент сжатия. Пленки, образовавшиеся за одинаковый промежуток времени на зольях различной концентрации, сжимаются по-разному: с уменьшением концентрации золья процент сжатия пленки увеличивается (рис. 4). По мере роста пленки сжимаемость ее уменьшается, что свидетельствует о нарастании ее упругих свойств. Через 36 часов

пленка перестает сжиматься. Это указывает на то, что к этому времени поверхностное давление пленки становится равным силе, с которой масляный поршень давит на пленку (16,5 дин/см).

Кривые $F-S$ (рис. 5), снятые на аппарате Лэнгмюра [7], дают возможность проследить дальше изменение структурно-механических свойств в процессе сжатия пленки.

Форма кривых давление — площадь характеризуется резким повышением давления на определенной стадии сжатия пленки. Это позволяет определить минимальную площадь, до которой может быть сжат монослой и предельное давление, которое может выдержать пленка без частичного разрушения. Так, для пле-

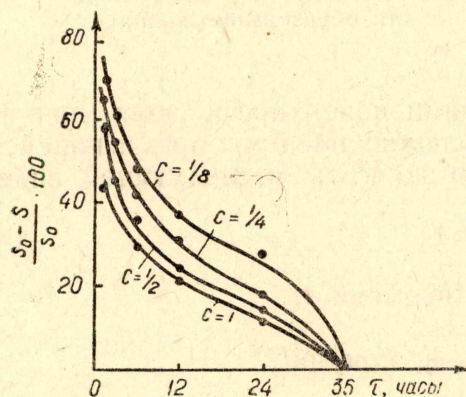


Рис. 4. Сжатие пленок под постоянным давлением. S_0 — площадь пленки до сжатия, S — площади пленки после сжатия.

нок, образовавшихся за 6, 12, 24, 48 часов, эти величины соответственно равны: S — 214, 292, 436, 408 см², F — 58, 74, 102, 110 дин/см.

По ходу кривых давление — площадь можно сделать вывод, что в процессе сжатия пленка переходит из состояния двухмерного газа

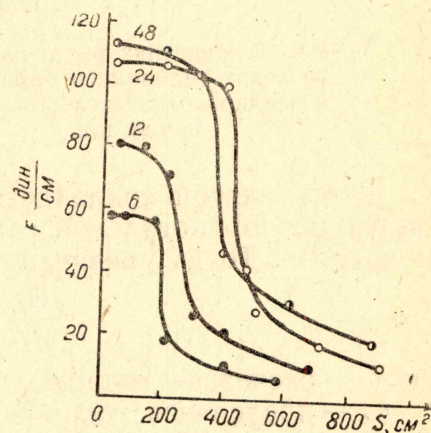


Рис. 5. Зависимость между давлением и площадью при изотермическом сжатии пленок на аппарате Лэнгмюра. Цифры на кривых — время образования пленки в часах.

в твердое конденсированное состояние, при котором незначительному изменению площади соответствует резкое увеличение давления. Дальнейшее повышение давления вызывает деформацию и разрушение пленки, что можно наблюдать визуально.

Выводы

1. Концентрация золя оказывает влияние на кинетику роста пленок и не влияет на их предельную толщину. Графически определены значения K для пленок, образовавшихся на золях различных концентраций.
2. С увеличением времени образования пленок возрастают их структурно-механические свойства: упругость, прочность, поверхностное давление.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Буданова, Н. А. Жукова. Заводская лаборатория, **25**, 411, 1959.
2. С. Г. Мокрушин. ЖОХ, **16**, 11, 1946.
3. K. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1007, 1935.
4. Н. М. Меланхолин, С. Г. Грум-Гржимайло. Методы исследования оптических свойств кристаллов, Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 106.
5. С. Г. Мокрушин, ДАН СССР, **47**, 113, 1945.
6. А. Н. Фрумкин, Сборник работ по чистой и прикладной химии, Изд-во ин-та им. Карпова, 1924, стр. 17.
7. Н. А. Адам. Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, М.—Л., 1947, стр. 44.